

第一章 步入化学世界——基础知识初步

我们生存的世界是一个物质世界，物质的组成、性质及其变化与我们的生活密切相关，这些也正是化学研究的主要内容。从这一角度来看，每个人都应该了解一些化学知识，以便使我们的生活质量更加美好。化学为人类创造了五彩缤纷的物质世界，从幼儿园孩子们的玩具到宇宙空间站，处处都展现着化学的功绩，离开了化学就不可能有今天的生活。

化学是一门开放性科学，它的根早已延伸至其他学科之中，汲取营养，丰富内涵；同时，又影响和促进其他学科的发展与壮大，因而，出现了许多与化学联袂的子学科，诸如，地球化学，海洋化学，生物化学，药物化学，食品化学，环境化学等等，不胜枚举。20世纪化学的飞速发展与延伸，被誉为“中心科学”，确切地说，化学已经步入了自然科学的交汇口，一点也不过分。但是，化学对自身的宣传却远远滞后，许多人对化学并不真正了解。北京一位中学生曾对诺贝尔化学奖获得者克罗托教授发出质疑：“人们都说21世纪是生命科学和信息科学的世纪，您能否告诉我化学有什么用，我们为什么要学习化学呢？”回答是“正是因为21世纪是生命科学和信息科学的世纪，所以化学才更为重要”。问题问得好，回答的更好。孰不知在“纳米材料”被媒体炒的火爆时，纳米化学早已在默默无闻地工作了。这正说明自然科学每前进一步都离不开化学！

1.1 化学的语言

任何一门科学都有自己的专门术语和特殊的表述方式，阿拉伯数字1、2、3、4、5、6和7在日常生活中经常使用，表示数目或数值，但在歌曲的简谱中却成了音符。同样，由A到Z，26个英文字母可用作化学元素符号，在分子式中不但有元素符号，还使用

阿拉伯数字以表示各元素之间的数量关系。应当说元素符号和分子式是化学的特定语言，十分简明，涵义准确。尽管各民族的文字不同，但元素符号和分子式却完全相同。因此，学习化学，首先要记牢元素符号和分子式。

元素符号就是元素名称的代号，用一个英文大写字母或一个大写字母加上一个小写字母来表示。如氢的英文单词为 Hydrogen，用第一个字母“H”作为氢的元素符号 氧的英文单词为 Oxygen，就用“O”来代表氧的元素符号。化学元素周期表中有元素 109 种，而英文字母只有 26 个，26 个英文字母不可能表述 109 种化学元素，因而，大多数元素符号为两个字母，如铝的英文单词为 Aluminum，铝的元素符号取前面两个字母为 Al；钡 Barium 的元素符号为 Ba，但钙和镉两个英文单词前面两个字母相同，若钙 Calcium 取名为 Ca，那么镉只好取 1 和 3 两个字母，即 Cadmium 缩写为 Cd。元素符号中小写字母的取法讲究甚多，要经大家讨论商定才行，如钐 Samarium 不取“Sa”而取“Sm”等。化学元素的发现可以追述到远古时代，因而，不可能统一命名，多半是发现一个命名一个，有的取名来自宇宙中的星体，有的取名来自神话中的人物，有的为了纪念著名科学家或自己的祖国等等。大部分为英语，有的使用拉丁语或其他语种，如钠的英文单词为 Sodium，但钠的元素符号却为 Na，即取自拉丁语 Natrium，类似的还有锑 Antimony，元素符号为 Sb，取自拉丁语 Stibium，铜 Copper—Cu—Cuprum，金 Gold—Au—Aurum，铁 Iron—Fe—Ferrum，铅 Lead—Pb—Plumbum，汞 Mercury—Hg—Hydrargyrum，钾 Potassium—K—Kalium，银 Silver—Ag—Argentum，锡 Tin—Sn—Stannum 等。

化学语言中的另一个特定术语为分子式。分子式是由元素符号和阿拉伯数字一起组成的，如水的分子式为 H_2O ，表示水是由氢和氧两种单质化合而成的，下标 2 表示氢和氧之间量的关系，即 1 个水分子是由 2 个氢原子和 1 个氧原子组成的。分子式还表示各原子之间的价态，在水分子中氧为 -2 价，而氢为 +1 价。分子式的另一用途是根据分子式来计算分子量。用符号表示的术语还有很

多，如含氧酸根，反应方程式等等，在以后章节中会遇到。

除元素符号和分子式外，化学中还有许多特殊的专业术语和概念，这些将分散在以后各章节中学习。

1.2 纯物质与混合物

物质是由分子组成的，而分子又由原子组成。这里所说的物质是指“纯净”的物质，即有固定的组成，有独特的性质，可以用分子式或结构式来表述。而混合物则不具备这些要求。我们吃的食盐大部分来自海洋，因为海水中含有大量的无机盐，而氯化钠就是其中之一。如果直接将海水蒸干所得到的固体物质不是纯氯化钠，也不能食用，而是一种混合物（主要成分为钾、钠、镁的氯化物和硫酸盐）。晒盐的过程首先是将海水浓缩，让氯化钠析出，弃去卤水，再将粗食盐提纯、精制，最后得到纯食盐，即氯化钠（ NaCl ）。氯化钠是一种白色立方晶体，易溶于水而难溶于乙醇，熔点为 $801\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，沸点为 $1413\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，有咸味等，这些正是纯氯化钠的性质。氯化钠也只有一个固定组成的分子式 NaCl 。而混合物既没有固定的组成，也没有分子式。当然，混合物也有性质，但由于其组成不定，故性质也不确定。

自然界中纯物质是少数，大部分为不纯的物质，或者说是混合物。在研究物质的性质时，首先要分离和提纯。根据物质的性质不同，分离和提纯的方法有沉淀、过滤、重结晶、溶剂萃取、蒸馏等。

纯物质可分为化合物与单质。如氧气和氮气、金属铁和铜等称为单质，因为它们都是由同一种元素原子组成的物质；氧化铁和硫酸铜则为化合物，因为它们是由不同元素的原子所组成的物质。单质和化合物都属于纯物质，都有各自独特的物理性质和化学性质。在化学中凡提到物理性质和化学性质都是指的纯物质而言。

1.3 物质的存在状态与物理性质

通常所说的物质三态是指固态、液态和气态。固态物质有固定的形状和一定的体积；液态物质没有固定的形状却有一定的体积；

气态物质既没有固定的形状也没有确定的体积。从固态到气态分子活动的自由度越来越大，水是最好的例子。水在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下为冰，超过 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 转化为蒸汽。水无论在固态、液态或气态其化学成分并没有变化，其分子式仍为 H_2O ，这种变化叫物理变化。伴随物理变化亦有能量变化，如冰吸收热量后才能熔化为水，而蒸汽在放出热量后才能转化为水。这里有两个参数，即熔点和沸点。我们说冰的熔点为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水的沸点为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。熔点和沸点也用于表征其他物质，特别是有机化合物。表征物质物理性质的参数还有密度、折射率等等。

1.4 原子结构与核外电子

在讨论原子是如何构成分子之前，首先了解一下原子结构与核外电子，重点是最外层电子，因为在化合与分解过程中，最外层电子是要发生转移的。

飞机导航要采用三维坐标，即高度、经度与纬度，标出这三个参数就能准确确定飞机的位置。如若用三个参数来描述电子的运动状态就不可能了，因为电子运动速度太快了，一个电子在空间运动所留下的轨迹如同一团云雾，通常称之为电子云。量子力学在对核外电子运动状态描述时采用了四个参数，即四个量子数：主量子数 n ，角量子数 l ，磁量子数 m 和自旋量子数 m_s 。有关它们的精确物理涵义需要查看相关专著，这里我们只作一点粗浅解释，以便应用。形象地说四个量子数对电子描述的能力依次减小，主量子数 n 对电子描述的能力最大，它决定了原子核与电子之间的距离和电子的能量高低，就是习惯上说的电子层，用字母 K、L、M、N、O、P 代表第 1、2、3、4、5、6 电子层。电子离原子核越近，受核的控制越大，能量越低；反之，电子离原子核越远，受核的控制越小，能量越高，在化学反应中越活跃，容易从一个原子转移到另一个原子上去。角量子数 l 决定电子云的形状或者说原子轨道，也就是说，电子在原子核外不同角度出现的概率，常用字母 s、p、d、f... 表示，它表示在主量子数相同时原子轨道能量的高低，如 M 层（即第 3 层）中能量高低顺序为 $3s < 3p < 3d$ 。磁量子数 m 表示

电子运动时在空间的取向，其可能取向数目为 $m = 2l + 1$ 。若 $l = 0$ ，则 $m = 1$ ，就是说电子运动的取向方式只有一种——球形对称，所以 s 电子云的形状为球形。若 $l = 1$ ，则 $m = 3$ ，有三种取向方式，用 $-1, 0$ 和 $+1$ 表示（图 1-1）。中学化学教科书中说 p 电子云的形状为哑铃形，如果将哑铃形在空间坐标摆出三种取向方式，必然是第一种取向垂直于 yz 平面，第二种取向垂直于 xz 平面，第三种取向垂直于 xy 平面（图 1-1）。d 和 f 电子云的形状更复杂，空间取向方式更多。顺便说一句，由于 p、d、f 电子云有方向性，所以在形成化学键时亦有方向性。自旋量子数 m_s 表示电子自旋运动的两个方向——顺时针方向和逆时针方向。从上面的介绍可以领悟到四个量子数管理电子的权限大小，同时还应记住原子轨道的取向越多容纳的电子也越多，每种轨道可容纳的最大电子数目分别为 $s = 2$ ， $p = 6$ ， $d = 10$ 和 $f = 14$ 。

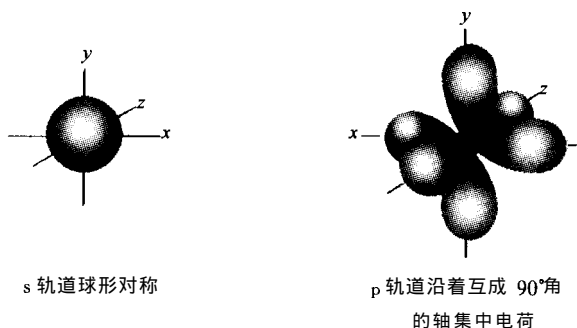


图 1-1 原子轨道示意图

了解了四个量子数的涵义后，再来看核外电子的排布规律，即保里不相容原理、能量最低原理和洪特规则。这里只需记住结论。

保里不相容原理：一个原子轨道上最多只能排布 2 个电子。

能量最低原理：电子在填充原子轨道时遵循能量最低原理，以使整个原子处于能量最低状态，先填充低能级轨道，后填充高能级轨道。

洪特规则：在能量相同的轨道中，自旋平行的电子数最多时原子的能量最低。比如说 d 电子轨道有 5 个，最多可容纳 10 个电子，

我们用箭头表示电子自旋方向，如果有 5 个电子，其排布方式应为 $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ ，这叫半充满状态；如果有 7 个电子，填充方式应为 $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ ；如果有 10 个电子填充方式则为 $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ ，这叫全充满状态。观测结果表明，电子填充方式为全空、半满和全满状态时比较稳定，原子处于能量最低状态。根据这些规律就可以确定电子在原子轨道中的填充先后顺序： $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d \dots$ 。阿拉伯数字 1、2、3、4、5、6、7 表示电子层 K、L、M、N、O、P、Q，也就是主量子数。从上面顺序中还发现有能级交错现象，这是由于原子轨道的形状不同，有的原子轨道向外伸展太大，看看下面的能级图就会明白。如图 1-2 所示。

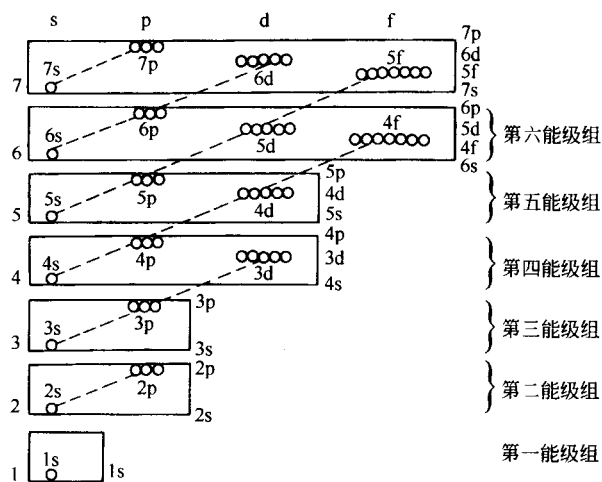


图 1-2 多电子原子中的能级图

记住了电子填充的先后顺序，很容易写出任何原子的电子构型，如氧（O）原子核外共有 8 个电子，其电子构型应为 $1s^2 2s^2 2p^4$ ；钾（K）原子核外共有 19 个电子，其电子构型应为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ，这里就有 4s 轨道与 3d 轨道交错的问题。上标表示电子数目，这种表述方式的最大特点是一目了然，但太麻烦，用处也

不大，因为在化学反应中只是最外层电子参与，因此我们可以把不参与化学反应的电子按惰性气体（又称稀有气体）构型处理，如钾（K）原子的电子构型可表示为 $[\text{Ar}] 4s^1$ ， $[\text{Ar}]$ 称为原子实。

1.5 元素与元素周期表

学习化学首先要记住化学元素的名称，如同作班主任首先要记住学生的姓名一样，周期表就是元素的花名册，如同学生的档案材料一样，也可以分门别类，经分析、归纳整理后，得出一些规律性资料。对于化学元素来讲，这些规律性资料叫做周期律。

目前人类已知元素数目为 111 种，而自然界存在的只有 89 种，其余均为人工制造的。就其在地壳中的含量而言，氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁、氢和钛等 10 个元素的含量占 99%（质量百分比）（图 1-3），而其他元素的总和不足 1%。对于非化学专业人员来说，经常听到或接触到的元素约 40 余种。相对丰度（质量比）

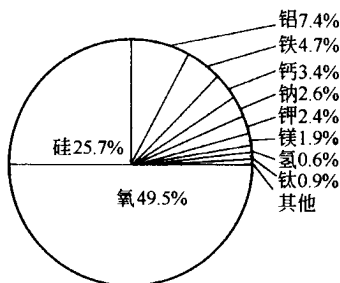


图 1-3 常见元素在地壳中的

常见的周期表有两种，即门捷列夫式短表（图 1-4）和维尔纳式长表（见本书末）。两者都是按核外电子数目由小到大的顺序排列的，称为原子序数。长表中横向分为 7 行，叫 7 个周期。第 1 周期只有 2 个元素，第 2, 3 周期各含 8 个元素，第 4, 5 周期各含 18 个元素，第 6, 7 周期各含 32 个元素，总数为 118 个元素。纵向分为 18 列，第 1~2 列和第 13~18 列为主族元素，第 3~12 列为副族元素。长表的显著特点是金属与非金属各占一个区域，非金属全部集中在右上角。缺点是表格拉得太长。短表也有 7 个周期，但只有 9 列，把主副族排在一个方格内，比较紧凑。对于初学者来说，要记住主族元素的族数等于该元素的最高化合价数。例如，氯（Cl）位于第 VII 族主族，它的最高化合价可达 +7 如在高氯酸 HClO_4 中。

门捷列夫元素周期表(短表)

族 周期	I A B	II A B	III B A	IV B A	V B A	VI B A	VII B A	VIII	0				
1	¹ H 氢 1.0080								² He 氦 4.003				
2	³ Li 锂 6.940	⁴ Be 铍 9.013	⁵ B 硼 10.82	⁶ C 碳 12.011	⁷ N 氮 14.008	⁸ O 氧 16.000	⁹ F 氟 19.00		¹⁰ Ne 氖 20.183				
3	¹¹ Na 钠 22.991	¹² Mg 镁 24.32	¹³ Al 铝 26.98	¹⁴ Si 硅 28.09	¹⁵ P 磷 30.975	¹⁶ S 硫 32.066	¹⁷ Cl 氯 35.457		¹⁸ Ar 氩 39.944				
4	¹⁹ K 钾 39.100 ²⁹ Cu 铜 63.54	²⁰ Ca 钙 40.08 ³⁰ Zn 锌 65.38	²¹ Sc 钪 44.96 ³¹ Ga 镓 69.72	²² Ti 钛 47.90 ³² Ge 锗 72.60	²³ V 钒 50.95 ³³ As 砷 74.91	²⁴ Cr 铬 52.01 ³⁴ Se 硒 78.96	²⁵ Mn 锰 54.94 ³⁵ Br 溴 79.916	²⁶ Fe 铁 55.85 ²⁷ Co 钴 58.94 ²⁸ Ni 镍 58.71	³⁶ Kr 氪 83.80				
5	³⁷ Rb 铷 85.48 ⁴⁷ Ag 银 107.880	³⁸ Sr 锶 87.63 ⁴⁸ Cd 镉 112.41	³⁹ Y 钇 88.92 ⁴⁹ In 铟 114.82	⁴⁰ Zr 锆 91.22 ⁵⁰ Sn 锡 118.70	⁴¹ Nb 铌 92.91 ⁵¹ Sb 锑 121.76	⁴² Mo 钼 95.95 ⁵² Te 碲 127.61	⁴³ Tc 锝 (99) ⁵³ I 碘 126.91	⁴⁴ Ru 钌 101.1 ⁴⁵ Rh 铑 102.91 ⁴⁶ Pd 钯 106.4	⁵⁴ Xe 氙 131.30				
6	⁵⁵ Cs 铯 132.91 ⁷⁹ Au 金 197.0	⁵⁶ Ba 钡 137.36 ⁸⁰ Hg 汞 200.61	⁵⁷ La 镧 138.92 ⁸¹ Tl 铊 204.39	⁷² Hf 铪 178.50 ⁸² Pb 铅 207.21	⁷³ Ta 钽 180.95 ⁸³ Bi 铋 209.00	⁷⁴ W 钨 183.86 ⁸⁴ Po 钋 210	⁷⁵ Re 铼 186.22 ⁸⁵ At 砹 210	⁷⁶ Os 锇 190.2 ⁷⁷ Ir 铱 192.2 ⁷⁸ Pt 铂 195.09	⁸⁶ Rn 氡 222				
7	⁸⁷ Fr 钫 223	⁸⁸ Ra 镭 226.05	⁸⁹ Ac 锕 227	⁹⁰ Th 钍 232.04	⁹¹ Pa 镤 231.03	⁹² U 铀 238.03							
⁵⁸ Ce 铈 140.13	⁵⁹ Pr 镨 140.92	⁶⁰ Nd 钕 144.27	⁶¹ Pm 钷 (145)	⁶² Sm 钐 150.35	⁶³ Eu 铕 152.0	⁶⁴ Gd 钆 157.26	⁶⁵ Tb 铽 158.93	⁶⁶ Dy 镝 162.51	⁶⁷ Ho 钬 164.94	⁶⁸ Er 铒 167.27	⁶⁹ Tm 铥 168.94	⁷⁰ Yb 镱 173.04	⁷¹ Lu 镥 174.99
⁹⁰ Th 钍 232.05	⁹¹ Pa 镤 231	⁹² U 铀 238.07	⁹³ Np 镎 (237)	⁹⁴ Pu 钚 239	⁹⁵ Am 镅 (243)	⁹⁶ Cm 镆 (245)	⁹⁷ Bk 锫 (249)	⁹⁸ Cf 锪 (249)	⁹⁹ Es 镱 (253)	¹⁰⁰ Fm 镆 (254)	¹⁰¹ Md 镨 (256)	¹⁰² No 镅 (259)	¹⁰³ Lr 铪 (260)

图 1-4 元素周期表(短表)

*

**

1.6 原子间的纽带——化学键

自然界中的元素不足百种，而人类合成的化合物数以万计，是否任何元素放在一起都能生成新化合物？是什么力量将原子联结在一起？这是初学者困惑的地方。要回答这些问题就要了解什么是化学键，形象地说，化学键就是原子之间的“纽带”，或者说是一种力量，而这种力量来源于核外电子的相互作用。前面我们提到了惰性气体结构（氦外层为 2 个电子）为 8 电子外壳，换句话说，在化学反应中每个原子都力争使自身的最外层电子数达到 8，因为 8 电子外壳最稳定。采取的方式可以从对方夺取也可以失去，或者双方“合资”共享，也可以“独资”提供电子对，而另一方提供原子空轨道等。还有其他形式的作用力。总之，原子与原子相互作用形成分子，主要靠最外层电子相互作用形成一种“纽带”，才能把两个原子联在一起。任何比喻只能帮助我们理解问题，而不能代替科学定义。化学键的定义是指两个相邻原子间电子的相互作用力，主要有四种类型：离子键、共价键、金属键和配位键。

（一）离子键

元素周期表中最后一列称为 0 族，意思是它们的化学性质为零，极不活泼，不和其他元素反应，所以在化学反应中常用作保护气体，这是 20 世纪 60 年代以前人们对 0 族元素的认识。20 世纪 60 年代青年化学家巴尔莱特报道了氙能与氟、氧形成化合物之后，人们觉得“惰性”一词不妥，开始使用“稀有气体”一词。相对而言，稀有气体的化学性质仍属惰性，极不活泼，这与它们的电子结构有关。惰性气体原子的最外层有 8 个电子（氦除外，外层只有两个电子）即具有 8 个电子构型，凡具有这种电子构型的原子，化学性质都十分稳定，极难与其他元素形成化合物。例如，氦、氖、氩、氙元素不与其他元素化合，氙仅能与最活泼的两种非金属元素氟和氧形成化合物，氙也能形成类似的化合物。这一重要事实使人们联想到化学反应，即在化学反应中涉及到相邻原子中电子的转移，各原子之所以相互结合是要获得一种新的更稳定的电子结构。

既然惰性元素极难参与化学反应，那么，其他各种元素原子的化合就要通过必要的方式获得惰性元素的电子构型。例如，氦、氖、氩、氪、氙、氡 6 种惰性气体分别位于 1, 2, 3, 4, 5, 6 周期，其最外层电子数除氦为 2 以外，其余均为 8。第 3 周期左端的钠原子最外层电子数为 1，失去 1 个电子后变成了氖的电子构型，而第 3 周期右端的氯原子最外层电子数为 7，得到 1 个电子后变成了氩的电子构型。所以，当钠原子和氯原子形成氯化钠分子时，钠原子和氯原子都分别形成了 8 电子结构，这就是化学上所说的 8 电子规则。原子序数从 1 到 20 的元素尤其遵守这条规则。8 电子规则的含义是：参加化学反应的各元素，经过电子重新排布后所产生的新粒子通常具有最外层 8 电子结构（或者当核外只有一个能级轨道时，具有 2 电子结构），即相邻原子之间发生了电子转移。这就是我们要讨论的第一种化学键——离子键。

一个典型离子型晶体的例子是氯化钠晶体，在氯化钠晶体中，阴、阳离子按一定的规律在空间有序排列，形成了它特有的立方晶体。每个 Cl^- 离子周围都有 6 个 Na^+ 离子；同样，每个 Na^+ 离子周围也有 6 个 Cl^- 离子等距离排列（图 1-5），这就表示每个离子都与其周围相反电荷的离子以同样的静电引力相互作用着。尽管离子型晶体是由很多带电荷的离子结合而成的，但由于阴、阳离子得失电子的数目相同，因而整个离子晶体仍然是一个电中性的化合物。

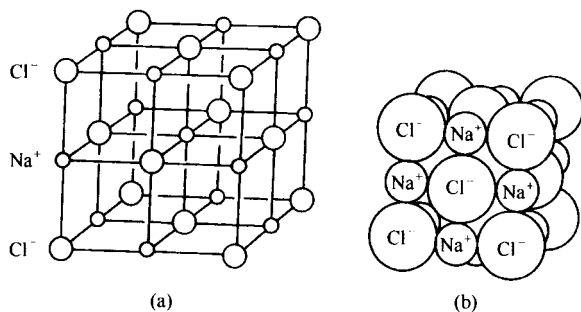


图 1-5 NaCl 晶体中 Na^+ 和 Cl^- 离子的排布

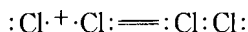
离子晶体并不总是由单原子离子组成的，有些离子化合物中还含有结构更为复杂的多原子离子，如 NaNO_3 是由 Na^+ 离子和 NO_3^- 离子组成，但晶体的基本结构总是相似的。还有许多离子晶体，组成晶体的阴、阳离子的比例不像氯化钠那样为 1:1。例如，在氯化镁 (MgCl_2) 中， Mg^{2+} 离子与 Cl^- 离子的比例是 1:2。

离子键是一种非常强的化学键。因此，在通常情况下，离子型化合物是典型的固体。离子型化合物的显著特点是具有较高的熔点和沸点，但当温度升至 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 以上时，离子由于具备了足够的能量，便有可能克服阴、阳离子之间的静电引力脱离晶体，这时晶体便开始熔化。离子化合物熔化（或在水中溶解）时，由于产生了自由运动的荷电微粒，因而能够导电，这是离子化合物的另一个重要特点，人们将具有这种性质的物质统称为电解质。应当注意的是，离子晶体本身却通常不是电的良导体，这是因为，在离子晶体中，阴、阳离子均牢固地保持在晶格结点上，成键电子基本上被束缚在阴、阳离子之间，难以在整个晶体中自由运动。还应注意的是，一个原子在形成离子型化合物时失去或获得的电子数，就是该元素的化合价数，懂得了这一点，在实际应用时就十分方便。

（二）共价键

从周期表中可以看出，只有当处于左右两端的元素原子相互接近时，才容易发生电子转移并形成离子键。但自然界中更多是非离子键化合物。例如，一切有机物都是由碳元素与氢、氮、氧几种元素组成的化合物；还有我们熟悉的空气中的氧分子，氮分子等，这些物质都不具有离子键的特征。要想知道这类物质分子是如何形成的，就必须讨论原子间的第二种结合力，即共价键。

1916 年，美国化学家路易斯（1875~1946 年）为了解释氯分子 (Cl_2) 的形成，提出某些原子的最外层能级轨道可以相互渗透，使两个原子共用两个电子。这两个共用电子并不只属于哪一个原子，而是为了满足两个原子都具有 8 个电子稳定构型而共用的。当时，路易斯用小圆点表示最外层能级的电子，按照这种思路，路易斯将氯原子形成氯分子的过程表示如下：



路易斯解释，氯分子可以认为是由于两个氯原子共用一对电子而产生的，这一对电子位于两个原子核之间，这样一来，对每个原子来说都满足了 8 电子构型。后来，美国化学家朗格缪尔（1881～1957 年）给这种由共用电子对而形成的化学键创造了一个新名词，叫“共价键”，意思是这一对电子谁也不能拿走，属于两个原子共有。当然，能形成共价键的原子最典型的是非金属原子。

共价键可以用现代原子结构理论来解释，如图 1-6 所示，当两个氢原子相互接近时，由于来自两个原子的电子相互渗透而造成新的电子排布与重叠，这种重叠的电子云就是共价键。当两个原子形成共价键时，成键电子出现在两个原子核之间的几率最大。按照电子云的表示方法，在两个原子核之间，点集的密度大些，而在分子的外围边缘地区，点集的密度小些。

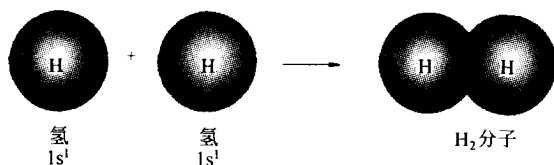


图 1-6 H_2 分子电子云示意图

由此可见，在构成分子的原子中，电子所处的状态与孤立原子中的电子状态是不相同的。也就是说，在分子内部的各种元素的原子，已经形成了特有的分子电子云，这种电子云具有特殊的性质。正是在孤立原子中不可能发生的，而在分子内部却能形成的新的电子云的出现，才构成了新的运动状态。

由图 1-6 可以看出，在 H_2 分子中一对电子属于两个 H 原子共有，不偏不倚，这种共价键是没有极性的；如果两个原子不同，共有的电子云可能偏向一方，这时共价键就有了极性。因而，共价键又可分为极性共价键和非极性共价键两类。

上例中氢分子中电子云的分布完全是对称的，这一点并不难理解，因为气态单质分子是由两个相同的原子组成的，两个原子核对

电子的控制能力“旗鼓相当”，两个原子只能完全平均地共用这一对成键电子，电子云不偏不倚，整个分子也没有极性，这种共价键叫非极性共价键。凡是由两个相同的非金属原子形成的共价键都属于非极性共价键，这是共价键的一种极端情况。另一种极端情况可用刚刚讨论过的离子键来说明。在离子晶体中，不存在共用电子，而是一种原子的最外层电子完全转移给了另一种原子。

然而，在绝大多数共价化合物分子中的共价键是处于这两种极端情况之间，当不同元素的原子形成共价键时就是这种情况。由于不同元素的原子控制电子的能力不同，成键电子云必将偏向于吸引能力较大的原子。这时，分子中电荷的分布是不对称的，这就使得一种原子部分地带正电性，另一种原子部分地带负电性，恰似形成正、负两极，在这种情况下形成的共价键称为极性共价键。例如，在氟化氢分子（HF）中，氟原子对成键电子对的吸引力比氢原子强，进而使得成键电子偏向氟原子，如图 1-7 所示，由于在 HF 分子中，电荷分布不对称，导致形成极性共价键。

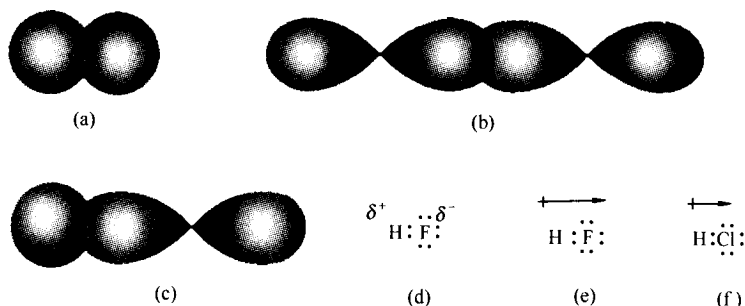


图 1-7 HF 分子中电子云分布图

- (a) 在 H₂ 中电子的对称分布导致负电荷与正电荷的中心成为一致，以电子点置于重叠区来标记；(b) 在 F₂ 中，p 轨道的重叠也导致电荷的对称分布；(c) 在 HF 中，电子对移向 F 原子核，是因为氟比氢的电负性强 [注意，电子点在重叠区的右侧，它反映了极性（电荷分离）的概念]；(d) δ^+ （表示部分正电荷）和 δ^- （表示部分负电荷）用于指出电荷的两极；在 (e) 和 (f) 中箭头用于表示电子的移动，箭头尾部的加号表示在氢原子上的正电荷部分 [注意：HF 结构式上较长的箭头是表示键的极性比 HCl 的强，这一定不能和 HCl 的键长较长相混淆]

我们已经知道，分子是由原子构成的。而原子又由原子核和核外电子构成。在化学反应中，并非所有的核外电子都参加反应，参加反应的只是最外层电子，也可称之为“价电子”。按照惰性气体的原子结构来看，要想达到稳定的电子结构，第一周期元素最外层应有 2 个电子，其他周期元素应有 8 个电子，现在来看一下氢与氯反应生成氯化氢的示意图：

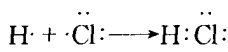
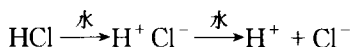


图 1-8 漫画：HCl 分子中的
电子云分布 —— 电子毯

在化学反应中，氢原子与氯原子各拿出一个电子形成一个电子对，这一对电子属两个原子所有，既满足了氢原子又满足了氯原子，这样形成的化学键称之为共价键。图 1-8 漫画说明氢与氯形成氯化氢分子后电子云分布，好似两者合盖一条电子云毯子，如果氯原子将毯子拉向自己一方，两者的电子云密度就发生了明显变化，一方显负电性，另一方则显正电性，这时的分子就有了极性，变成了极性共价键，如果电子毯只盖在一方身上，就变成了离子键。事实上，HCl 溶于水之后，就是这种情况。



为了比较原子对成键电子的吸引能力的相对大小，美国化学家鲍林（1901～1995 年）首先提出电负性的概念。电负性高的元素吸引成键电子对的能力强，鲍林还选定最活泼的非金属元素氟的电负性等于 4 作为衡量其他元素电负性的参照标准。科学家已经测出许多元素的相对电负性值，可从化学手册中查出，使用起来十分方便。通过计算两种元素电负性的差值，便可以估计出共价键的极性大小。差值越大，共价键的极性也就越大。当然，差值大到一定程

度，极性共价键就转化成了离子键。

(三) 配位键

前面提到，共价键的一对成键电子是由两个原子提供的，我们比喻为双方“合资”。但实际存在的化合物中也有“独资”的情况，即这一对成键电子是由一方原子提供，另一方仅提供空轨道，从本质上看仍属于共价键，从电子对来源上看又不同于共价键，以前称这种化学键为半极性共价键，现在改称配位键，含有配位键的化合物称为络合物。由于配合物的数量急剧增多形成了一门独立的学科分支——配位化学。

(四) 金属键

在介绍非极性共价键时，我们以元素氯为例子，进而推广说：“凡是由两个相同的非金属原子形成的共价键都属于非极性共价键”。那么人们要问，两个相同的金属原子之间形成的是什么样的化学键？要理解这一问题，首先要了解金属的结构与性质。金属原子的特征是最外层电子与原子核的引力比较小，容易失去最外层电子形成阳离子。在金属晶体中，各个金属原子紧密地靠在一起，在相互作用下，最外层电子便从金属原子中脱离出来，为整体金属原子所共用。这些电子的活动范围很广，可在金属晶体中自由运动，因而也称其为自由电子。经典的金属晶体模型就是把金属晶体看作是由金属离子和自由电子组成的，由于自由电子在金属离子之间的运动，金属阳离子和自由电子间的相互吸引力便把全部金属离子联系起来，形成金属键（图 1-9）。

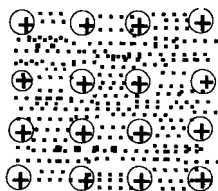


图 1-9 金属晶体中自由电子的示意模型

根据金属晶体的自由电子模型，可以解释金属的导电性、导热性和延展性。在没有外电场作用时，金属中的自由电子的运动是无序的，但当把金属导线接到电源的正负极时，由于有了电位差，自由电子便沿着导线由负极向正极移动形成电流，显示出金属的导电性。金属的导热性也与自由电子密切相关，当金属各部分存在温度差时，自由电子便不停地运动中，不

断地与金属离子碰撞而交换能量，使金属具有较好的导热性能。金属的延展性也可由其结构得到说明，当金属受到外力作用时，金属内部原子层间容易出现相对位移，而金属离子和自由电子仍要尽力保持金属键的结合力，因此，在外力作用下，可以发生形变而不易断裂。通过自由电子还可以解释金属的色泽，因为自由电子可以吸收不同波长的可见光，使金属呈现出不同的颜色。

事实上，“自由电子”只是化学家对金属中的成键电子所作的一种近似的描述。只要了解一下金属还有其他某些固体物质的构造，便可以知道金属中的成键电子并未达到理想气体分子那样自由的程度，只能在金属阳离子构成的晶格中运动，并不是完全自由的。此外，除了阳离子之外，还必须考虑到其他电子，这些电子所给予“自由电子”的反作用力，即电子之间的相互作用也是不可忽视的。当然，电子所产生的电场，在金属或固体中的大部分空间里已被屏蔽，因此，这些成键电子的运动也就被近似认为是“自由电子”的运动了。

现在，科学工作者可以用实验测量各种金属中成键电子的“自由”度，并以此作为一种表示成键电子自由程度的参数，用来判断一般固体的金属性强弱。例如，当一般固体中电子的自由程度超过某个数值时，这种固体便具有金属的性质。

1.7 分子间的引力和氢键

化学键是决定分子化学性质的重要因素，但不是全部。因为，在组成物质的分子与分子间还存在着一种较弱的作用力，就是分子间作用力，又称范德华力，因为是范德华最早提出这种作用力。和原子间的化学键相比，范德华力要小得多，用键能比较，要小 $1 \sim 2$ 个数量级。所以，范德华力对物质的化学性质影响不大，对物理性质影响十分明显，是决定物质熔点、沸点、溶解度等物理性质的重要因素。例如，液体的沸点就是液体分子间具有引力的反映。当液体汽化时，并不是分子内部的化学键被破坏，而是部分液体分子克服了分子间的作用力成为气体逸出。

对于由极性分子组成的物质而言，由于极性分子的两端带相反电荷，在分子聚集体中，一个分子的带正电性的一端与另一分子带负电性的一端便产生了静电引力，使得分子相互靠近。对于那些非极性分子，它们之间引力的大小取决于分子中电子云瞬间变形的程度。

氢键是分子间另一种作用力。再看一下前面那幅漫画， H^+ 和 Cl^- 合盖一条电子云毯子，由于 Cl 的电负性大，毯子被拉向 Cl 的一边，使整个 HCl 分子呈现极性。如果用 F 代替 Cl ， F 的电负性大于 Cl ，这时电子云毯子几乎被 F 独占，致使 HF 分子呈现强极性，这时整个氟化氢中就会出现 HF 分子首尾相互吸引的缔合现象（图 1-10），这种作用力就叫氢键。氢键一般出现在氢原子 H 与电负性大的原子 X （如 F 、 O 、 N 等原子）所形成的化合物 HX 中，特别是含上述原子的有机化合物中。

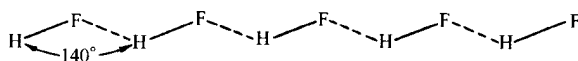


图 1-10 HF 中的氢键

1912 年，摩尔和温米尔等首先提出水合三甲基胺的结构式，成为研究氢键的开端。1920 年拉梯麦尔和罗特波什根据水、氟化氢等反常的介电常数，提出这类分子间存在氢键，并指出氢键的重要性和广泛存在的观点。从此，化学家开始深入认识这种比较特殊的分子间作用力。

氢键的存在十分普遍，例如，河水结冰时，冰块总是浮在水面上，这个事实告诉我们，固态冰的密度比液态水的密度小。换句话说，由于冰中氢键大量存在形成一种空洞结构使冰的体积膨胀了。液态水中水分子间的相互作用是无序的，而一旦结冰，水分子便呈现出有序的排列，并向空间所有方向膨胀。由于在这种结构中存在着较大的六边形孔穴（图 1-11），与液态水相比，冰中水分子显得更为舒展。

1932 年，鲍林提出，氢键只存在于两个强电负性的原子之间，它们之间的作用力主要是静电引力，也就是说，氢原子被键合在带负电性较大的原子上，如 O 、 N 、 F 等原子，成键电子云便更多地靠近这些电负性较大的原子，使得氢原子自身留下的电子云很少，